



(10) **DE 699 07 347 T3** 2016.05.19

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 987 236 B2**  
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 07 347.2**  
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 40 2245.7**  
(96) Europäischer Anmeldetag: **13.09.1999**  
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.03.2000**  
(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **02.05.2003**  
(97) Veröffentlichungstag  
des geänderten Patents beim EPA: **20.01.2016**  
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.05.2016**

(51) Int Cl.: **C07C 1/04 (2006.01)**  
**C10G 2/00 (2006.01)**

**Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert**

(30) Unionspriorität: <b>9811723</b> <b>18.09.1998</b> <b>FR</b>	(84) Benannte Vertragsstaaten: <b>DE, GB, NL, DE, GB, NL</b>
(73) Patentinhaber: <b>ENI S.p.A., Rom/Roma, IT; IFP Energies nouvelles, Rueil-Malmaison, FR</b>	(72) Erfinder: <b>Roy, Magalie, 92500 Rueil Malmaison, FR; Marion, Marie-Claire, 69390 Vernaison, FR</b>
(74) Vertreter: <b>Vonnemann, Kloiber &amp; Kollegen, 81667 München, DE</b>	

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Umsetzung von Synthesegas in Gegenwart eines Katalysators der ein Metall der Gruppe VIII enthält indem die Metallteilchen als Aggregate verbreitet sind**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

### Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Katalysators, der wenigstens einen Träger und wenigstens eine Metall der Gruppe VIII in Form von metallischen Partikeln umfasst in einem Verfahren zur Synthese von Kohlenwasserstoffen aus einem Gemisch, das CO-(CO<sub>2</sub>)-H<sub>2</sub> umfasst (d. h. ein Gemisch, welches CO-H<sub>2</sub> umfasst und ggf. CO<sub>2</sub> umfasst, genannt Synthesegas), spezieller die Verwendung, die es ermöglicht, die Umwandlung des Synthesegases im Gemisch mit linearen gesättigten, im Wesentlichen aus C<sub>5+</sub>-Kohlenwasserstoffen bestehenden Kohlenwasserstoffen durchzuführen (d. h., welche wenigstens 5 Kohlenstoffatome pro Molekül umfassen) oder genauer in einem Gemisch von im Wesentlichen linearen und gesättigten Kohlenwasserstoffen, das wenigstens 25 Gew.-% C<sub>5+</sub>-Kohlenwasserstoffe im Verhältnis zur Gesamtheit der gebildeten Kohlenwasserstoffe enthält. Die Erfindung betrifft ebenfalls den verwendeten Katalysator sowie sein Herstellungsverfahren.

**[0002]** Es ist dem Fachmann bekannt, dass das Synthesegas zu Kohlenwasserstoffen in Gegenwart eines Katalysators umgewandelt werden kann, der Übergangsmetalle enthält. Diese bei hoher Temperatur und unter Druck betriebene Umwandlung ist in der Literatur unter dem Namen Fischer-Tropsch-Synthese bekannt. So katalysieren Gruppe-VIII-Metalle des Periodensystems die Elemente wie Eisen, Ruthenium, Kobalt und Nickel die Umwandlung von CO-(CO<sub>2</sub>)-H<sub>2</sub>-Gemischen (das heißt ein CO-H<sub>2</sub>-Gemisch, das ggf. CO<sub>2</sub> enthält, genannt Synthesegas) zu flüssigen und/oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen.

**[0003]** Die durch Fischer-Tropsch-Synthese in Gegenwart von Katalysatoren hergestellten Produkte umfassend Metalle der Gruppe VIII weisen eine sehr breite Verteilung im Hinblick auf das Molekulargewicht auf. So liegt ein geringer Anteil von erhaltenen Produkten in dem Bereich mittlerer Destillate, die aus Kerosin- und Gasöl- bzw. Dieselfractionen bestehen, wobei das (oder die) Kerosinfraktion(en) aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen besteht (bestehen), bei dem die Siedepunkte zwischen 140°C und 300°C liegen, und wobei die Gasöl- bzw. Dieselfraction(en) aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit Siedepunkten zwischen 180°C und 370°C bei einer atmosphärischen Destillation besteht (bestehen), wie durch den Fachmann auf einem Rohöl durchgeführt.

**[0004]** Beträchtliche Versuche sind seit 1973 unternommen worden, um die Ausbeute mittlerer auf der Synthesegasumwandlung basierender Destillate zu verbessern.

**[0005]** Verschiedene Verfahren sind im Stand der Technik beschrieben und entwickelt worden, die darauf abzielen, die Verteilung des Metalls derart zu verbessern, die Diffusionsphänomene im Korn zu begrenzen. Der Träger wird so derart eingekleidet oder überzogen, dass das Metall an der Peripherie des Kornes verbleibt.

**[0006]** Die Patentanmeldung EP 0174696 A beschreibt ein Herstellungsverfahren eines Fischer-Tropsch-Katalysators auf Kobaltbasis, wobei das Kobalt derart verteilt ist, dass  $\Sigma V_p / \Sigma V_c < 0,85$  (wobei  $\Sigma V_p$  die in der Peripherie des Feststoffs enthaltene Kobaltmenge ist und wobei  $\Sigma V_c$  die in der Gesamtheit des Feststoffs enthaltene Kobaltmenge ist). Der Erfinder zeigt, dass die Verteilung die Bildung von C<sub>5+</sub> begünstigt. Der Katalysator wird durch Imprägnierung des Trägers (vorzugsweise Siliciumoxid), der bereits in Wasser befeuchtet ist, für 30 Sekunden hergestellt und kann einen Promotor, vorzugsweise Zirkonium enthalten.

**[0007]** Das Patent US 5,036,032 beschreibt die Herstellung eines Katalysators auf Kobaltbasis, der es ermöglicht, die Verteilung des Kobalts an der Außenoberfläche des Trägers zu vergrößern. Das Herstellungsverfahren ermöglicht es, die Dichte der aktiven Stellen an der Oberfläche zu vergrößern, indem es einen Vorläufer ausreichender Viskosität verwendet, um das Penetrieren in die Poren durch die Kapillarität zu behindern. Die direkte Reduktion ohne Kalzinierungsstufe ermöglicht es, die Verteilung bzw. Dispersion zu vergrößern. SiO<sub>2</sub> wird als Träger bevorzugt. Die Diffusionsbegrenzungen werden somit vermieden.

**[0008]** Das Patent US 4,977,126 beschreibt ebenfalls ein Oberflächendispersionsverfahren durch Verdampfung einer Flüssigkeit, in der die metallische Verbindung gelöst ist. Eine periphere Lage wird so gebildet.

**[0009]** Andere Patente US 4,605,679, US 4,729,981, EP 0 535 790 A beschreiben Modifikationen der Reduktions-/Aktivierungsstufe.

**[0010]** Schließlich beschreibt die Patentanmeldung EP 0 736 326 A ein neues Herstellungsverfahren des Katalysators mit Kobalt, das eine Imprägnierungsstufe gefolgt von einer Trocknungsstufe des Katalysators unter einem Druck unterhalb des Atmosphärendrucks umfasst.

**[0011]** Der Einfluss der Partikelgröße auf die Aktivität des Katalysators ist weitgehend in der Literatur diskutiert worden. Im Fall der Umwandlung des Synthesegases zu flüssigen und/oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist es gezeigt worden, dass die spezifische Aktivität unabhängig von der Dispersion und der Natur des Trägers war [E. Iglesia, Applied Catalysis A: General 161 (1997) 59].

**[0012]** Die spezifische Aktivität entspricht der Aktivität des Katalysators, zurückgeführt auf die Anzahl von zugänglichen Metallatomen bei der Anzahl umzuwandelnder Moleküle. Die Anzahl zugänglicher Metallatome kann durch Chemisorptionstechniken von Molekülsonden (Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxid) oder ausgehend von der durch Elektronenmikroskopie bestimmten Partikelgröße bestimmt werden. Diese unterschiedlichen Techniken sind dem Fachmann wohlbekannt.

**[0013]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von Kohlenwasserstoffen aus einem Gemisch, das Kohlenmonoxyd und Wasserstoff  $\text{CO-H}_2$  und gegebenenfalls Kohlendioxid  $\text{CO}_2$  umfasst, in Gegenwart eines Katalysators, der einen Träger und Partikel wenigstens eines Metalls aus der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente, abgeschieden auf dem Träger umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Teil der Partikel des Metalls der Gruppe VIII des Katalysators nicht gegeneinander isoliert sind.

**[0014]** Die Anmelderin hat in überraschender Weise gefunden, dass, wenn wenigstens ein Teil der metallischen Partikel nicht gegenüber den anderen auf dem Träger abgeschiedenen Partikeln isoliert sind, sondern dass die Partikel Agglomerate oder Aggregate bilden, der Katalysator eine Selektivität an  $\text{C}_{5+}$  aufweist, die im Verhältnis zu einem Katalysator verbessert ist, der isolierte Partikel aufweist. Die Partikel des Katalysators gemäß der Erfindung haben im allgemeinen einen Umfang zwischen 50 und 500 Å, vorzugsweise zwischen 60 und 400 Å. Der Katalysator gemäß der Erfindung weist eine Selektivität an  $\text{C}_{5+}$  auf, die im Verhältnis zu einem Katalysator verbessert ist, der isolierte Partikel eines Umfangs zwischen 50 und 500 Å umfasst und im Verhältnis zu einem Katalysator, der isolierte Partikel von einem Umfang größer als 500 Å umfasst. Diese Partikel können an der Peripherie oder in den Poren des Trägers oder gleichzeitig an der Peripherie und in den Poren verteilt sein.

**[0015]** Der Aggregationszustand zwischen den Partikeln aus Metall wird durch die Existenz wenigstens einer Kontaktzone zwischen wenigstens zwei Partikeln definiert. Der Aggregationszustand ist durch eine Transmissionmikroskopieanalyse des Katalysators vor oder nach Reduktion der aktiven Phase gekennzeichnet.

**[0016]** Für den Katalysator gemäß der Erfindung zeigt die Mikroskopieanalyse, dass wenigstens 60% der Partikel, vorzugsweise 80% der Partikel und in noch bevorzugter Weise 90% der Partikel wenigstens eine Kontaktzone mit wenigstens einem anderen Partikel aufweisen und vorzugsweise mit wenigstens zwei anderen Partikeln. Die Partikel werden bevorzugt in Form von im Wesentlichen kugelförmigen Agglomeraten eines Umfangs zwischen 500 und 100.000 Å abgeschieden. Sie können gleichermaßen in Form von Flocken oder perlschnurförmig oder jeder anderen Konfiguration derart abgeschieden werden, dass wenigstens eine Kontaktzone mit wenigstens einem anderen Partikel, vorzugsweise mit zwei anderen Partikeln vorliegt.

**[0017]** Die vorliegende Erfindung zeigt einen bei der Fischer-Tropsch-Synthese verwendeten Katalysator, dessen Leistungsfähigkeiten besonders stabil sind und der Nachreduktion unter Wasserstoff zur Umwandlung des Synthesegases zu einem Gemisch linearer und gesättigter Kohlenwasserstoffe führt, das wenigstens 50 Gew.-%  $\text{C}_{5+}$ -Kohlenwasserstoffe und wenigstens 20% Methan im Verhältnis zur Gesamtheit der gebildeten Kohlenwasserstoffe enthält.

**[0018]** Die Einsatzbedingungen dieser Katalysatoren für die Kohlenwasserstoffsynthese sind gewöhnlich die folgenden:

Der wenigstens ein Metall der Gruppe VIII, imprägniert auf einen Träger umfassende Katalysator wird getrocknet und dann kalziniert. Dann wird der Katalysator durch wenigstens eine reduzierende Verbindung vorreduziert, die zum Beispiel aus der Gruppe gewählt ist, die gebildet wird durch Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Ameisensäure, ggf. kontaktiert mit Inertgas (z. B. Stickstoff) in einem molaren Verhältnis reduzierende Verbindung/(reduzierende Verbindung + Inertgas) zwischen 0,001:1 bis 1:1.

**[0019]** Die Reduktion wird in wässriger Phase zwischen 100°C und 600°C, vorzugsweise zwischen 150°C und 400°C, zwischen 0,1 und 10 MPa und bei einer stündlichen Volumengeschwindigkeit zwischen 100 und 40.000 Volumenmischung pro Katalysatorvolumen und pro Stunde durchgeführt. Diese Reduktion kann ebenfalls in flüssiger Phase durchgeführt werden, wobei der Katalysator in einem inerten Lösungsmittel suspendiert wird, z. B. einer Paraffinfraktion, die wenigstens ein Kohlenwasserstoff mit wenigstens 5, vorzugsweise wenigstens 10 Kohlenstoffatomen pro Molekül umfasst, wenn durch die Folge der Kohlenwasserstoffsynthesereaktion diese

in flüssiger Phase abläuft, die wenigstens ein Kohlenwasserstoff mit wenigstens 5, vorzugsweise wenigstens 10 Kohlenstoffatomen pro Molekül umfasst.

**[0020]** Die Umwandlung des Synthesegases zu Kohlenwasserstoffen wird anschließend unter einem Gesamtdruck gewöhnlich zwischen 0,1 und 15 MPa und vorzugsweise zwischen 1 und 10 MPa betrieben, wobei die Temperatur im allgemeinen zwischen 150 und 350°C und vorzugsweise zwischen 170 und 300°C liegt.

**[0021]** Diese stündliche Volumengeschwindigkeit liegt gewöhnlich zwischen 100 und 20.000 Synthesegasvolumen pro Katalysatorvolumen und pro Stunde und vorzugsweise zwischen 400 und 5.000 Synthesegasvolumen pro Katalysatorvolumen und pro Stunde und das Verhältnis  $H_2/CO$  in dem Synthesegas liegt gewöhnlich zwischen 1:2 und 5:1, vorzugsweise zwischen 1,2:1 und 2,5:1.

**[0022]** Der Katalysator wird im allgemeinen als feinkalibriertes Pulver (etwa 10–700  $\mu\text{m}$ ) oder in Partikeln von einem äquivalenten Durchmesser zwischen etwa 2 und 10 mm jeweils in Gegenwart einer (unter den Betriebsbedingungen) flüssigen Phase oder einer Gasphase verwendet. Die Flüssigphase kann aus wenigstens einem Kohlenwasserstoff mit wenigstens, vorzugsweise wenigstens 10 Kohlenstoffatomen pro Molekül bestehen.

**[0023]** Das Element der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente wird gewählt unter Eisen, Kobalt und Ruthenium. Vorzugsweise ist das Gruppe-VIII-Metall Kobalt.

**[0024]** Der Träger des Katalysators gemäß der Erfindung umfasst wenigstens ein feuerfestes Oxid, das im allgemeinen unter den Oxiden von Magnesium, Aluminium, Silicium oder Zirkonium, allein genommen oder im Gemisch untereinander oder mit Oxiden anderer Elemente des Periodensystems gewählt wird. Der verwendete Träger wird bevorzugt Aluminiumoxid sein. Kohle, Aluminium-Siliciumoxide, Tone oder jede andere Verbindung, die als Träger dienen kann, kann auch verwendet werden. Dieser Träger kann in Form eines Pulvers oder nach Formen verwendet werden; jede Formungstechnik passt zu der Erfindung.

**[0025]** Die Einführung des Gruppe-VIII-Metalls geschieht derart, dass im allgemeinen Partikel eines Umfangs zwischen 50 und 500 Å, verteilt auf einem Träger derart vorliegen, dass wenigstens 80% der Partikel und in bevorzugter Weise wenigstens 90% der Partikel wenigstens eine Kontaktzone mit wenigstens einem anderen Partikel und vorzugsweise mit wenigstens zwei anderen Partikeln aufweisen.

**[0026]** Eine Herstellungstechnik des Katalysators, die passend ist, ist insbesondere die Impregnation einer einzigen Lösung, die Metalloxidpartikel und/oder Partikel eines in Suspension abzuschcheidenden Metalls enthält. Das Lösungsmittel wird ein wässriges Lösungsmittel, z. B. Wasser, oder ein organisches Lösungsmittel sein können.

**[0027]** Um die Kontaktzonen unter den Partikeln zu vergrößern, kann die Lösung eine begrenzte Konzentration eines Komplexbildungsreagenzes enthalten, das es ermöglicht, sie zu stabilisieren, wobei das Komplexbildungsreagenz dennoch nicht unabdingbar ist.

**[0028]** Eine andere Herstellungstechnik des Katalysators besteht darin, mit Hilfe einer wässrigen Lösung einen Vorläufer des Metalls der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente, zum Beispiel einer wässrigen Lösung von solchen Salzen wie Kobaltnitrat und Kobalacetat zu imprägnieren.

**[0029]** Die Imprägnierung kann Tropfen für Tropfen auf dem Träger selbst, auf eine Temperatur zwischen der Umgebungstemperatur und 200°C erhitzt geschehen, indem so die Verdampfung der wässrigen Lösung ab dem Kontakt mit dem Träger induziert wird.

**[0030]** Nach Abscheidung durch Imprägnierung der Lösungen wird der Katalysator im allgemeinen unter einem Luft- oder Stickstoffstrom bei einer Temperatur zwischen 80°C und 120°C getrocknet, ggf. unter Luft- oder Stickstoffstrom bei Temperaturen zwischen 120°C und 500°C kalziniert und bei Temperaturen zwischen 100°C und 500°C reduziert.

**[0031]** Der Gehalt an Produkten im Verhältnis zum Gesamtgewicht des Katalysators an Metall der Gruppe VIII liegt im allgemeinen zwischen 0,1 und 50%, bevorzugt zwischen 1 und 30%.

**[0032]** Der Katalysator kann auch andere Zusatzelemente enthalten wie z. B. wenigstens ein Alkalimetall, Promotoren wie z. B. wenigstens ein Element, das unter Ruthenium, Molybdän und Tantal gewählt ist. Der Gehalt in Gewichtsprozent von einem Zusatzelement im Verhältnis zum Katalysatorgesamtgewicht liegt im

allgemeinen zwischen 0,01 und 5%. Diese Zusatzelemente können gleichzeitig wie das Gruppe-VIII-Metall eingeführt werden oder in wenigstens einer späteren Stufe.

**[0033]** In einer speziellen Durchführungsform der Erfindung enthält der Katalysator Kobalt und Ruthenium.

**[0034]** In einer anderen speziellen Durchführungsform der Erfindung enthält der Katalysator Kobalt und Tantal.

**[0035]** Um die Erfindung zu veranschaulichen, wird eine Gesamtheit von Abbildungen im Anhang angegeben, die repräsentativ für die Katalysatoren gemäß der Erfindung ist.

**[0036]** Die **Fig. 1** und **Fig. 2** zeigen Partikelaggregate variabler Form. Die **Fig. 3** wird als Vergleich angegeben und zeigt isolierte Partikel.

**[0037]** Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

Beispiel 1 (gemäß der Erfindung): Katalysator A

**[0038]** Ein Katalysator A  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  wird durch Imprägnierung eines Aluminiumoxidpulvers einer spezifischen Oberfläche von  $180 \text{ m}^2/\text{g}$  hergestellt. Dieser Träger liegt in Form eines Pulvers einer Granulometrie zwischen  $10$  und  $150 \mu\text{m}$  vor.

**[0039]** Dieser Träger wird auf  $100^\circ\text{C}$  auf einem Drageefizierer, der sich dreht, erhitzt und gleichzeitig wird er durch eine wässrige Lösung von Kobaltnitrat imprägniert.

**[0040]** Nach Imprägnierung wird der Träger bei  $400^\circ\text{C}$  kalziniert.

**[0041]** Der Kobaltendgehalt ist  $12,5\%$ .

**[0042]** Die Kobaltpartikel haben einen Umfang zwischen etwa  $150$  und  $180 \text{ \AA}$ .

**[0043]** Die Analyse durch Transmissionmikroskopie von diesem Katalysator zeigt, dass  $98\%$  der Partikel von Kobalt Kugelaggregate mit Durchmessern zwischen  $300$  und  $4.000 \text{ \AA}$  bilden.

Beispiel 2 (vergleichend): Katalysator B

**[0044]** Ein Katalysator B wird ausgehend von dem in Beispiel A beschriebenen Träger hergestellt.

**[0045]** Dieser Träger wird durch eine wässrige Lösung von Kobaltnitrat bei Umgebungstemperatur imprägniert. Nach Imprägnierung wird der Träger bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet und bei  $400^\circ\text{C}$  kalziniert.

**[0046]** Der Kobaltendgehalt ist  $13\%$ .

**[0047]** Die Mikroskopieanalyse zeigt die Gegenwart von Kobaltpartikeln eines Umfangs größer als  $500 \text{ \AA}$ , die zu  $100\%$  isoliert sind und von anderen Partikeln mit Größen zwischen  $150$  und  $300 \text{ \AA}$ , die isoliert sind.

Beispiel 3 (vergleichend): Katalysator C

**[0048]** Ein Katalysator C  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  wird durch das in dem Patent US 5,302,622 beschriebene Sol-Gel-Verfahren hergestellt.

**[0049]** Die spezifische Oberfläche ist  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ .

**[0050]** Der Kobaltgehalt ist  $25\%$ .

**[0051]** Die Kobaltpartikel haben Umfänge zwischen  $130$  und  $200 \text{ \AA}$  mit einigen Partikeln mit Umfängen über  $580 \text{ \AA}$ .

**[0052]**  $45\%$  der Kobaltpartikel liegen isoliert vor.

## Beispiel 4 (gemäß der Erfindung): Katalysator D

- [0053] Ein Katalysator D wird ausgehend von den im Beispiel A beschriebenen Träger hergestellt.
- [0054] Das Kobalt wird in einer ersten Stufe ausgehend von einer Kobaltnitratlösung imprägniert. Man lässt anschließend den Feststoff bei Umgebungstemperatur für 12 Stunden reifen.
- [0055] Der Feststoff wird anschließend bei 120° getrocknet und bei 400°C kalziniert.
- [0056] Das Ruthenium wird anschließend in wässriger Lösung imprägniert.
- [0057] Der Feststoff wird bei 110°C getrocknet und bei 300°C kalziniert.
- [0058] Der Kobaltgehalt ist 15% und der Rutheniumgehalt ist 0,25%.
- [0059] 99% der erhaltenen Kobaltpartikel haben Umfänge zwischen 150 und 300 Å und bilden Agglomerate.

## Beispiel 5 (vergleichend): Katalysator E

- [0060] Ein Katalysator E wird ausgehend von den in Beispiel A beschriebenen Träger hergestellt.
- [0061] Das Kobalt wird in einer ersten Stufe ausgehend von einer Kobaltnitratlösung imprägniert. Der Feststoff wird anschließend bei 120°C getrocknet und bei 400°C kalziniert und dann in einem Röhrenreaktor unter reinem Wasserstoff bei 400°C reduziert und unter Sauerstoff passiviert.
- [0062] Das Ruthenium wird anschließend in wässriger Lösung imprägniert. Der Feststoff wird bei 110°C getrocknet und bei 300°C kalziniert und von neuem in einem Röhrenreaktor unter reinem Wasserstoff bei 400°C imprägniert und unter Sauerstoff passiviert.
- [0063] Der Kobaltgehalt ist 15% und der Rutheniumgehalt ist 0,25%.
- [0064] Die erhaltenen Kobaltpartikel haben kleine Größen zwischen 50 und 100 Å und 42% der Partikel sind isoliert.

## Beispiel 6: Katalytische Tests

- [0065] Die Katalysatoren A, B, C, D und E deren Herstellungen in den Beispielen 1 bis 5 oben beschrieben sind, werden im Festbett in Gasphase in einer Einheit getestet, die kontinuierlich arbeitet und auf 20 cm<sup>3</sup> Katalysator arbeitet.
- [0066] Die Katalysatoren werden in situ bei 350°C vorreduziert, zuerst für 12 Stunden unter einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff, das 30% Wasserstoff enthält, und dann für 12 Stunden unter reinem Wasserstoff.
- [0067] Die Testbedingungen der Katalysatoren sind die folgenden:
- T°C = 220°C
  - Druck = 2 MPa
  - stündliche Volumengeschwindigkeit (VVH) = 1500 h<sup>-1</sup>
  - Molverhältnis H<sub>2</sub>/CO = 2/1

TABELLE: Umwandlung des Synthesegases zu Kohlenwasserstoffen

Katalysator	% isolierter Partikel	Zusammensetzung	Umwandlung CO (Vol.-% nach 100 h)	Verteilung der gebildeten Produkte (Gew.-%)		
				C1	C1–C4	C <sub>5+</sub>
A (Erfindung)	2%	Co	55	12,5	25,2	74,8

B (vergleichend)	-	Co	70	21	35,5	64,5
C (vergleichend)	45%	Co	68	33	45	55
D (Erfindung)	1%	Co-Ru	65	11	22,5	77,5
E (vergleichend)	42%	Co-Ru	45	26,5	41,5	58,5

**[0068]** Die Ergebnisse der Tabelle zeigen, dass das Verfahren gemäß der Erfindung in Gegenwart eines Katalysators, dessen größerer Teil der metallischen Partikel nicht isoliert, aber in Form von Aggregaten vorliegt, eine bessere Selektivität an C<sub>5+</sub> im Verhältnis zu den Katalysatoren des Standes der Technik aufweist.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Synthese von Kohlenwasserstoffen aus einem Gemisch, das Kohlenmonoxyd und Wasserstoff CO-H<sub>2</sub> umfasst, in Gegenwart eines Katalysators, der einen Träger und Partikel wenigstens eines Metalls der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente, abgeschieden auf dem Träger umfasst, **dadurch gekennzeichnet**, dass wenigstens 80% der metallischen Katalysatorpartikel wenigstens eine Kontaktzone mit wenigstens einem anderen Partikel aufweist, und dadurch, dass die Partikel einen Umfang zwischen 50 und 500 Å haben.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass wenigstens 90% der metallischen Katalysatorpartikel wenigstens eine Kontaktzone mit wenigstens einem anderen Partikel aufweist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, derart, dass das GruppeVIII-Metall des Katalysators Kobalt ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, derart, dass der Katalysator im uebrigen Ruthenium enthaelt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, derart, dass der Gesamtdruck zwischen 0,1 und 15 MPa liegt, die Temperatur zwischen 150 und 350°C mit einer stündlichen Volumengeschwindigkeit zwischen 100 und 20000 Synthesegasvolumen pro Katalysator-Volumen und pro Stunde bei einem Verhältnis H<sub>2</sub>/CO in dem Synthesegas zwischen 1:2 und 5:1, vorzugsweise zwischen 1,2:1 und 2,5:1 liegt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem die metallischen Partikel einen Umfang zwischen 60 und 400 Å haben.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem die Partikel in Form von Agglomeraten sind, die im wesentlichen kugelförmig von einem Umfang zwischen 500 und 100000 Å sind.

8. Herstellung eines Katalysators, der einen Träger, Partikel wenigstens eines Metalls der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente, abgeschieden auf dem Traeger umfasst und in dem wenigstens 80% der metallischen Katalysatorpartikel wenigstens eine Kontaktzone mit wenigstens einem anderen Partikel aufweist und die Partikel einen Umfang zwischen 50 und 500 Å haben, mit Hilfe eines Verfahrens, das wenigstens eine Imprägnierungsstufe mittels einer Lösung eines Vorläufers des Metalls auf den Träger umfasst, der auf eine Temperatur zwischen der Umgebungstemperatur und 200°C derart erwärmt ist, dass die Verdampfung der Lösung ab dem Kontakt mit dem Träger induziert wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem die Imprägnierung des Katalysators Tropfen für Tropfen durchgeführt wird.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG.1



FIG.2

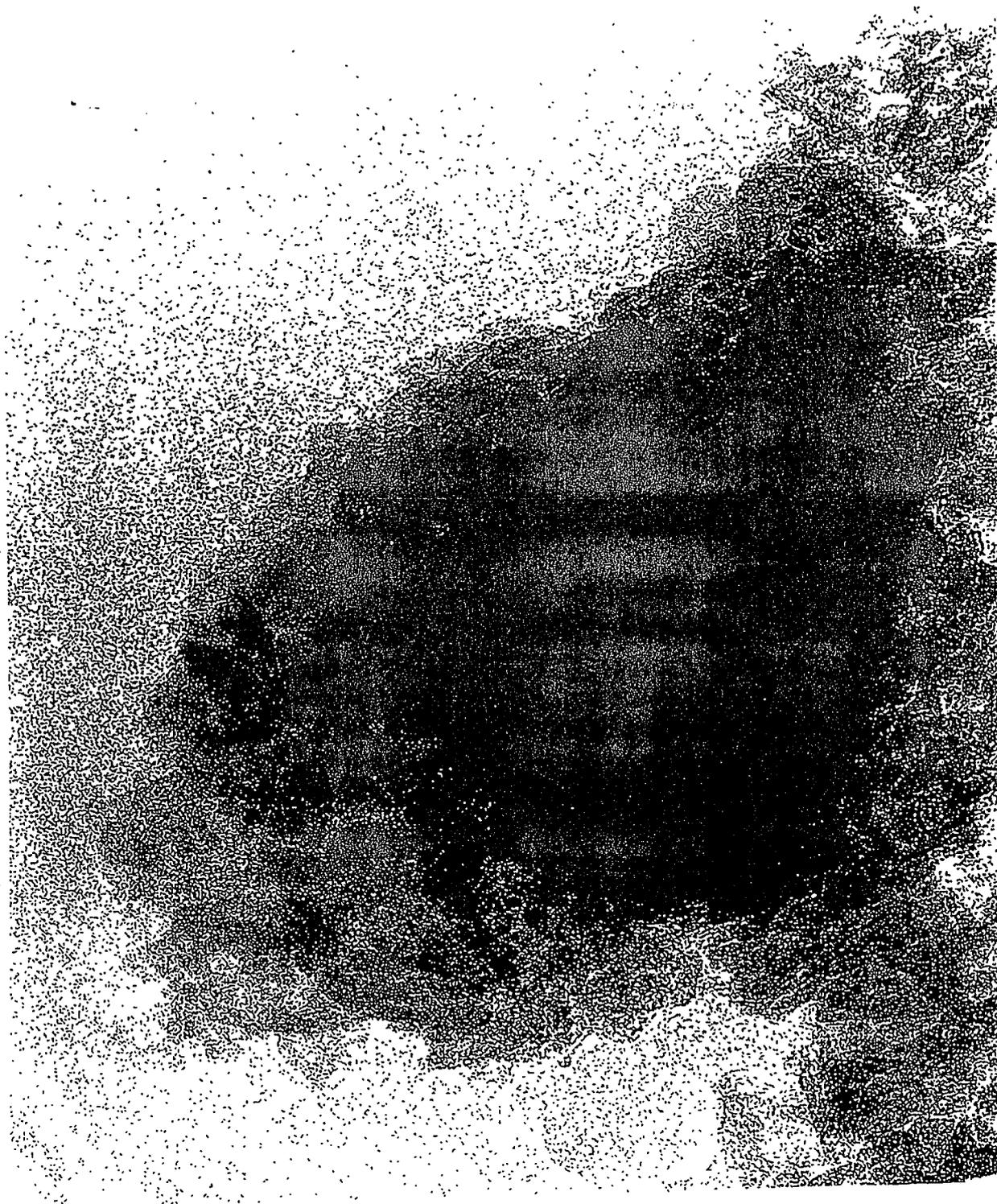


FIG.3

